

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 7 日現在

機関番号：13901  
研究種目：挑戦的萌芽研究  
研究期間：2013～2014  
課題番号：25660134  
研究課題名(和文)植物成分からのバイオアクチュエーターの創製

研究課題名(英文)Preparation of bioactuator from biomass

研究代表者  
松下 泰幸 (Matsushita, Yasuyuki)  
名古屋大学・生命農学研究科・准教授

研究者番号：60335015  
交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：バイオマスに含まれるフェルラ酸を原料にし、電解重合によりバイオポリマーを創製することを目的とした。電解液(メタノール/ジクロロメタン(1/4)混合溶媒、電解支持として0.2M過塩素酸リチウム添加)、電極(白金)、電界条件(定電流)などを最適化することにより、薄膜を作成することに成功した。電子顕微鏡観察から、この薄膜は5 $\mu$ m程度の厚さであり、幾層にも重なって形成された層状構造を持つことがわかった。この薄膜はカルボキシル基やリチウム塩を含むことから、この薄膜は導電性を示し、アクチュエーターなどに用いることが可能と思われる。

研究成果の概要(英文)：The aim of this study is preparation of bioactuator from biomass by electropolymerization. In this study, ferulic acid was selected. By using methanol/dichloromethane as a solvent with lithium perchlorate, the thin film was obtained. The thickness of the film was about 5  $\mu$ m. According to the chemical and optical analysis, the film had carboxyl group and lithium resulting in the suggestion that the film can play act as a bioactuator.

研究分野：木質科学

キーワード：電解重合 アクチュエーター フェルラ酸

### 1. 研究開始当初の背景

本研究では、バイオマスを有効に活用するため、電解重合と金属コーティングを組み合わせることにより、植物中に多量に含まれているフェノール性化合物からバイオアクチエーターを創製することを目的とする。電気信号に応答して可動するアクチエーターは人工筋肉などに応用されており、様々な労働での補助器具としての利用が期待されているものの、いまだ安価に製造することができていない。電界重合および金属コーティングは非常に簡便であり、大量生産も可能であることから、アクチエーターを安価に供給できる可能性を秘めており、革新的な新規産業の創出につながると考えられる。また、バイオマスを有効利用することは林業活性化につながり、循環型社会の構築の一助となる。

### 2. 研究の目的

バイオマスはカーボンニュートラルな資源として注目されているものの、その中心は食料ともなり得る“糖”であり、非食料であるフェノール性成分の利活用が望まれている。研究代表者は木質バイオマスの中に多量に存在しているフェノール性化合物を高分子電解質として重合できれば、新しい機能を持ったバイオポリマーを創製できると考えた。本研究は全く新しい考え方、つまり、電解重合と金属コーティングを組み合わせることにより、植物由来のフェノール性化合物からバイオアクチエーターを創製することを目的とした。

### 3. 研究の方法

#### (1)フェルラ酸を用いた電解重合条件の検討

電解重合解析装置を用いて電解重合に供する。はじめに、原料の電気的酸化還元反応における基礎的データを得るために、サイクルボルタルメトリーによる酸化電位等を解析する (S.K. Trabelsi et al., J. Appl. Electrochem., 35, 967 など)。電解溶液や電極によって、電解生成物が大きく異なることが予想される。したがって、水溶液、有機溶媒、白金電極、金電極、炭素電極など用いた様々な電解条件について検討し、ポリマー生成における最適条件を見出す。

#### (2)電界重合ポリマーの構造解析

電解重合したポリマーの構造を赤外吸収スペクトルや中和滴定により解析する。また、NMRについても検討する。

#### (3)金属コーティングによるアクチエーターの創製

金コーティングなどを施し、電界重合ポリマーをアクチエーターに変換する。

#### (4)電界重合ポリマーの性能評価

電界ポリマーの導電性、強度特性などを測定し、性能を評価する。

### 4. 研究成果

#### (1)フェルラ酸を用いた電解重合条件の検討

フェルラ酸 20 mM を原料として、水酸化ナトリウム水溶液 0.2 M、もしくは過塩素酸リチウムを電解質として加えたジクロロメタン/メタノール混合溶媒 (4:1 v/v) にて電解重合を行った。反応時間は 1、3、6 時間行った。一室型の電解セルとして、容積 240 cm<sup>3</sup> のガラス容器を使用した。有機溶媒を使用する際は、揮発を最小限にするためにセルに蓋をした。水系溶媒において、電解液と参照電極は、飽和 KCl を含む寒天塩橋によって接続した。溶媒としてジクロロメタン/メタノール混合溶媒を用いた場合には、長時間安定な参照電極が見つからなかったため、参照電極は用いず、二電極系とした。

使用した電極は以下の通りである。

- ・ 作用極：白金板 (50 mm × 50 mm : 幾何学的表面積 2500 mm<sup>2</sup> × 2)
- ・ 対極：白金メッシュ (50 mm × 50 mm 80 mesh)

合成したフェルラ酸フィルムは、アセトンで洗浄した後テフロンシート上で乾燥させ、中和滴定および FTIR に供した。SEM 観察用試料においては、メタノール洗浄後蒸留水で洗浄し、そのまま冷凍庫で凍結させた。

以上の条件で電界重合の検討を行った結果、水酸化ナトリウム水溶液を電解液として用いた場合、薄膜状のポリマーを得ることができなかった。これに対して、過塩素酸リチウムを電解質として加えたジクロロメタン/メタノール混合溶媒を電解液として電解重合を行ったところ、電極上に薄膜状のポリマーが生成しているのが確認できた。その写真を以下に示す (図 1)。

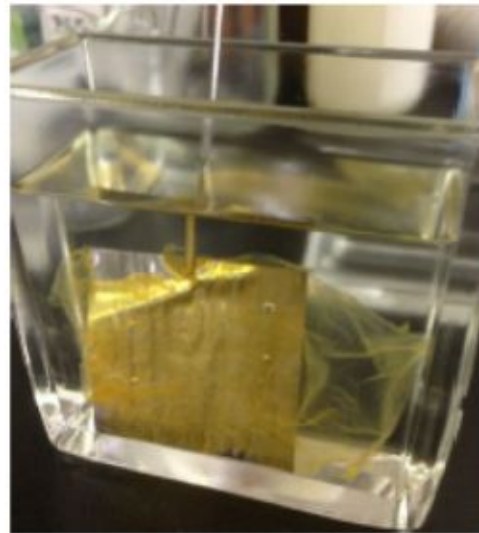


図 1. ジクロロメタン/メタノール混合溶媒中での電解重合により生成したフェルラ酸フィルム

また、得られたフィルムの低温操作顕微鏡観察を行った。凍結させたフェルラ酸フィルムをマイクロトームで表面切削し、断面観察を

行った。観察条件は以下の通りである。

使用機器：S-3400N（日立ハイテクノロジーズ（株））

加速電圧：3.0 kV あるいは 10.0 kV

観察温度：-80- -120 °C

画像を以下に示す（図2）。

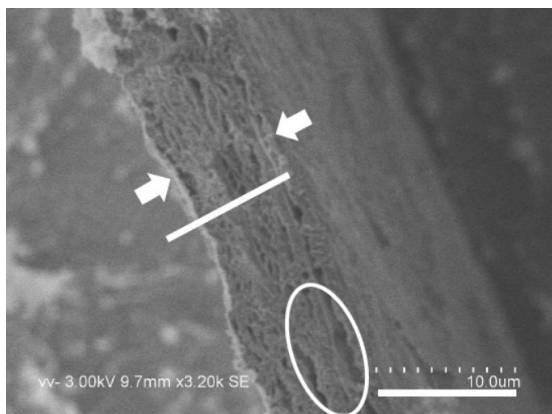


図2. フェルラ酸フィルムの断面のCryo-SEM画像

図2の矢印で挟まれている部分がフェルラ酸フィルムの断面であり、図中の白線は10 μmを表している。この図より膜の厚さが5 μm程度だと評価できた。また、図の白丸は割れが生じている部分を示している。これより層状の構造を形成している可能性が示唆された。

次に電解重合の反応時間が収率にどのような影響を及ぼすのか検討した。反応時間が長くなるほど収率および収率は増加しているものの、収率の増加率は減少する傾向が見られた（図3）。このことから、反応時間が長くなるほどポリマーの生成速度が減少することがわかった。これは、反応時間が長くなるにつれて、電極表面が生成したポリマーによって覆われることにより、電極表面へのフェルラ酸の供給が減少してしまうことが原因だと考えられる。

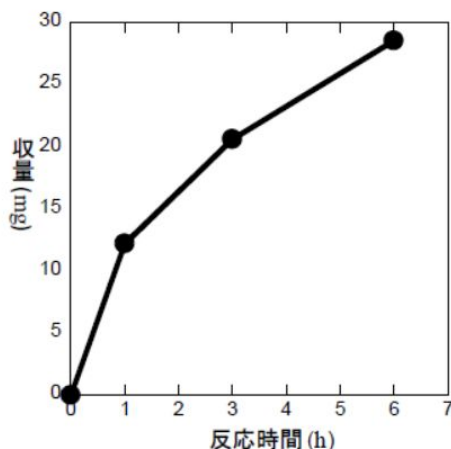


図3. ジクロロメタン/メタノール混合溶媒中での重合における反応時間と電解重合ポリマーの関係

## (2) 電界重合ポリマーの化学構造解析

フェルラ酸はカルボキシル基やフェノール性水酸基を有することから、電界重合したポリマーは酸性基を有することが考えられる。電界重合ポリマーの酸性基量を中和滴定にて測定した。測定方法は以下のとおりである。

測定する試料10 mgを50 mL容ポリプロピレン製ビーカーに入れ、0.05 M NaOHaq 20 mLに溶解させた後0.05 M HClaqをビュレットによって滴下し、pHメーター（HORIBA）でpHの変化を測定して滴定曲線を作成した。ブランクの滴定曲線と試料の滴定曲線とを比較することで、合成した試料中に含まれる酸性基の存在量を算出した。

その結果、合成したフェルラ酸フィルム10 mg中に80-95 μmolの酸性基が存在することがわかった。これは、フェルラ酸10 mg中に存在する酸性基の約八割に相当する。従って、合成したポリマー中には多くのカルボキシル基が存在していると考えられる。

赤外吸収スペクトルによる化学構造の解析も行った。フェルラ酸とフェルラ酸の電界重合フィルムのスペクトルを比較すると、フェルラ酸電界重合フィルムのスペクトルにおいて3436 cm<sup>-1</sup>に見られるフェノール性水酸基のピークがブロードしていること、および1145 cm<sup>-1</sup>、1770 cm<sup>-1</sup>に新たなピークが確認された。後者のピークはエステルの可能性が考えられる。

NMR測定についても試みたが、ポリマーが溶媒に溶けないことなどから、解析することができなかった。

以上より、フェルラ酸の電界重合ポリマーはカルボキシル基やリチウム塩を含むことから、この薄膜は導電性を示し、アクチュエーターなどに用いることが可能と思われる。しかしながら、その強度は非常にもろいため、金属コーティングおよび導電性などの性能評価をすることはできなかった。今後の課題である。

## 5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 0 件）

〔学会発表〕（計 1 件）

中村明彦、松下泰幸、青木弾、福島和彦：電解重合によるバイオベースポリマーの創製，第81回紙パルプ研究発表会，2014年6月2日，東京

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

出願状況（計 0 件）

取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

<http://forestchem.sakura.ne.jp/>

6．研究組織

(1)研究代表者

松下 泰幸 (MATSUSHITA Yasuyuki)

名古屋大学・大学院生命農学研究科・准教授

研究者番号：60335015

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし